



09/747,933

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

09-747933

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年12月27日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第370349号

出 願 人
Applicant (s):

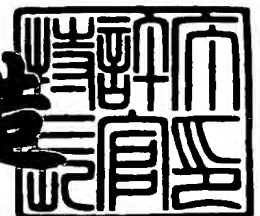
富士写真フイルム株式会社

RECEIVED
AUG 31 2001
JC 1700

2001年 4月13日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3029556

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-33974

【提出日】 平成11年12月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05B 33/14

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 五十嵐 達也

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100073874

【弁理士】

【氏名又は名称】 萩野 平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100066429

【弁理士】

【氏名又は名称】 深沢 敏男

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100093573

【弁理士】

【氏名又は名称】 添田 全一

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008763

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9723355

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

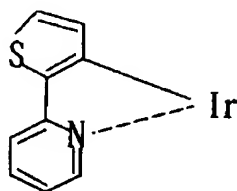
【発明の名称】 オルトメタル化イリジウム錯体からなる発光素子材料および発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式（1）で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体からなる発光素子材料。

【化 1】

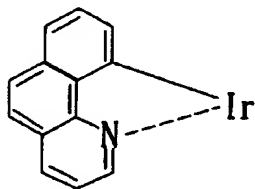
一般式（1）



【請求項 2】 一般式（2）で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体からなる発光素子材料。

【化 2】

一般式（2）

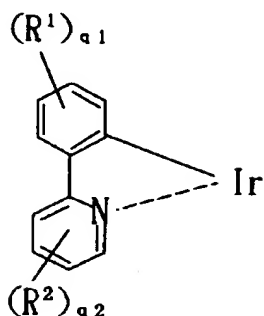


【請求項 3】

一般式（3）で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体からなる発光素子材料。 R^1 、 R^2 は置換基を表す。 q^1 、 q^2 は0～4の整数を表し、かつ、 $q^1 + q^2$ は1以上である。

【化 3】

一般式 (3)



【請求項 4】

一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄層を形成した発光素子において、少なくとも一層に請求項 1、2 または 3 に記載の発光素子材料を含有する発光素子。

【請求項 5】

一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄層を形成した発光素子において、少なくとも一層にオルトメタル化イリジウム錯体を有し、かつ、オルトメタル化イリジウム錯体を含む層を塗布プロセスで成膜することを特徴とする発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気エネルギーを光に変換して発光できる発光素子用材料および発光素子に関し、表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア等の分野に好適に使用できる発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

今日、種々の表示素子に関する研究開発が活発であり、中でも有機電界発光 (EL) 素子は、低電圧で高輝度の発光を得ることができるため、有望な表示素子として注目されている。例えば、有機化合物の蒸着により有機薄膜を形成する発

光素子が知られている（アプライド フィジックス レターズ、51巻、913頁、1987年）。この文献に記載された発光素子はトリス（8-ヒドロキシキノリナト）アルミニウム錯体（Alq）を電子輸送材料として用い、正孔輸送材料（アミン化合物）と積層させることにより、従来の単層型素子に比べて発光特性を大幅に向上させている。

【0003】

近年、有機EL素子をカラーディスプレイへと適用することが活発に検討されているが、高性能カラーディスプレイを開発する為には青・緑・赤、それぞれの発光素子の特性を向上する必要がある。

【0004】

発光素子特性向上の手段として、オルソメタル化イリジウム錯体（Ir(ppy)₃ : Tris-Ortho-Metallated Complex of Iridium (III) with 2-Phenylpyridine）からの発光を利用した緑色発光素子が報告されている（Applied Physics Letters 75、4（1999））。本素子は外部量子収率8%を達しており、従来素子の限界といわれていた外部量子収率5%を凌駕しているが、緑色発光に限定されているため、ディスプレイとしての適用範囲が狭く、高効率で他色に発光する発光素子材料の開発が求められていた。

【0005】

一方、有機発光素子において高輝度発光を実現しているものは有機物質を真空蒸着によって積層している素子であるが、製造工程の簡略化、加工性、大面積化等の観点から塗布方式による素子作製が望ましい。しかしながら、従来の塗布方式で作製した素子では特に発光効率の点で蒸着方式で作製した素子に劣っており、新規発光素子材料の開発が望まれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、発光特性が良好な発光素子およびそれを可能にする発光素子用材料の提供にある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

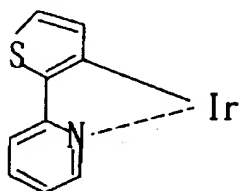
この課題は下記手段によって達成された。

①一般式（１）で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体からなる発光素子材料。

【0008】

【化４】

一般式（１）



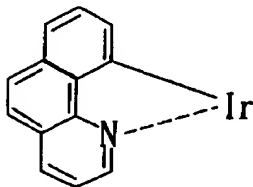
【0009】

②一般式（２）で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体からなる発光素子材料。

【0010】

【化５】

一般式（２）



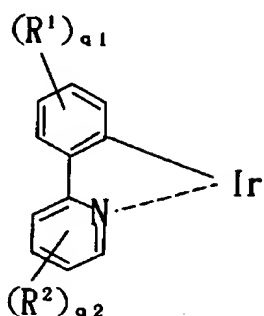
【0011】

③一般式（３）で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体からなる発光素子材料。R¹、R²は置換基を表す。q¹、q²は０～４の整数を表し、かつ、q¹+q²は１以上である。

【0012】

【化 6】

一般式 (3)



【0013】

④一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄層を形成した発光素子において、少なくとも一層に①、②または③に記載の発光素子材料を含有する発光素子。

⑤一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄層を形成した発光素子において、少なくとも一層にオルトメタル化イリジウム錯体を有し、かつ、オルトメタル化イリジウム錯体を含む層を塗布プロセスで成膜することを特徴とする発光素子。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の化合物はオルトメタル化イリジウム錯体 (orthometalated Ir Complexes) からなる発光素子材料である。オルトメタル化金属錯体とは、例えば「有機金属化学—基礎と応用—」p150、232裳華房社山本明夫著1982年発行、「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」p71-p77, p135-p146 Springer-Verlag社 H.Yersin著1987年発行等に記載されている化合物群の総称である。

【0015】

オルトメタル化イリジウム錯体のイリジウムの価数は特に限定しないが、3価が好ましい。オルトメタル化イリジウム錯体の配位子は、オルトメタル化錯体を形成し得る物であれば特に問わないが、例えば、アリール基置換含窒素ヘテロ環

誘導体（アリール基の置換位置は含窒素ヘテロ環窒素原子の隣接炭素上であり、アリール基としては例えばフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基などが挙げられ、含窒素ヘテロ環としては、例えば、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、キナゾリン、ナフトリジン、シンノリン、ペリミジン、フェナントロリン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、フェナントリジンなどが挙げられる）、ヘテロアリール基置換含窒素ヘテロ環誘導体（ヘテロアリール基の置換位置は含窒素ヘテロ環窒素原子の隣接炭素上であり、ヘテロアリール基としては例えば前記の含窒素ヘテロ環誘導体を含む基、チオフェニル基、フリル基などが挙げられる）、7, 8-ベンゾキノリン誘導体、ホスフィノアリール誘導体、ホスフィノヘテロアリール誘導体、ホスフィノキシアリール誘導体、ホスフィノキシヘテロアリール誘導体、アミノメチルアリール誘導体、アミノメチルヘテロアリール誘導体等が挙げられる。アリール基置換含窒素芳香族ヘテロ環誘導体、ヘテロアリール基置換含窒素芳香族ヘテロ環誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体が好ましく、フェニルピリジン誘導体、チオフェニルピリジン誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体がさらに好ましく、チオフェニルピリジン誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体が特に好ましい。

【0016】

本発明の化合物は、オルトメタル化錯体を形成するに必要な配位子以外に、他の配位子を有していても良い。他の配位子としては種々の公知の配位子が有るが、例えば、「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」Springer-Verlag社 H.Yersin著 1987年発行、「有機金属化学—基礎と応用—」裳華房社山本明夫著 1982年発行等に記載の配位子が挙げられ、好ましくは、ハロゲン配位子（好ましくは塩素配位子）、含窒素ヘテロ環配位子（例えばビピリジル、フェナントロリンなど）、ジケトン配位子であり、より好ましくは塩素配位子、ビピリジル配位子である。

【0017】

本発明の化合物の配位子の種類は1種類でも良いし、複数の種類があっても良い。錯体中の配位子の数は好ましくは1～3種類であり、特に好ましくは1, 2種類であり、さらに好ましくは1種類である。

【0018】

本発明の化合物の炭素数は、好ましくは5～100、より好ましくは10～80、さらに好ましくは14～50である。

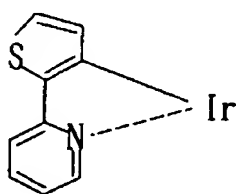
【0019】

本発明の化合物の好ましい形態は、一般式(1)で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体、一般式(2)で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体、一般式(3)で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体である。一般式(1)で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体、一般式(2)で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体が好ましい。

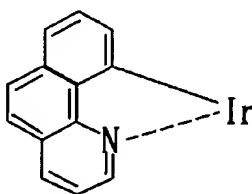
【0020】

【化7】

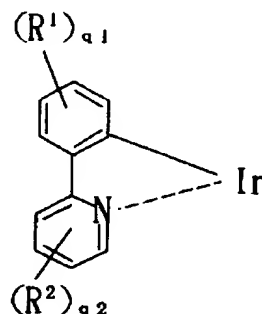
一般式(1)



一般式(2)



一般式(3)



【0021】

一般式(1)で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体は、化合物中にイリジウム原子を一つ有しても良いし、また、2つ以上有するいわゆる複核錯体であっても良い。他の金属原子を同時に含有していても良い。一般式(2)、一般式(3)で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体も同様である。

【0 0 2 2】

一般式 (3) の R^1 , R^2 は置換基を表す。 q^1 , q^2 は 0 ~ 4 の整数を表し、かつ、 $q^1 + q^2$ は 1 以上である。 q^1 , q^2 が 2 以上の場合、複数個の R^1 , R^2 はそれぞれ同一または互いに異なっても良い。

【0 0 2 3】

R^1 , R^2 としては、例えば、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 10 であり、例えばメチル、エチル、i s o - プロピル、t e r t - ブチル、n - オクチル、n - デシル、n - ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 20、特に好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばビニル、アリル、2 - ブテニル、3 - ペンテニルなどが挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 20、特に好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばプロパルギル、3 - ペンチニルなどが挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 30、より好ましくは炭素数 6 ~ 20、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニル、p - メチルフェニル、ナフチル、アントラニルなどが挙げられる。）、アミノ基（好ましくは炭素数 0 ~ 30、より好ましくは炭素数 0 ~ 20、特に好ましくは炭素数 0 ~ 10 であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノなどが挙げられる。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 10 であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、2 - エチルヘキシロキシなどが挙げられる。）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数 6 ~ 30、より好ましくは炭素数 6 ~ 20、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニルオキシ、1 - ナフチルオキシ、2 - ナフチルオキシなどが挙げられる。）、ヘテロアリールオキシ基（好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばピリジルオキシ、ピラジロキシ、ピリミジルオキシ、キノリルオキシなどが挙げられる。）、アシル基（好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭

素数 1 ～ 1 2 であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニル基 (好ましくは炭素数 2 ～ 3 0、より好ましくは炭素数 2 ～ 2 0、特に好ましくは炭素数 2 ～ 1 2 であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。)、アリアルオキシカルボニル基 (好ましくは炭素数 7 ～ 3 0、より好ましくは炭素数 7 ～ 2 0、特に好ましくは炭素数 7 ～ 1 2 であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基 (好ましくは炭素数 2 ～ 3 0、より好ましくは炭素数 2 ～ 2 0、特に好ましくは炭素数 2 ～ 1 0 であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)、アシルアミノ基 (好ましくは炭素数 2 ～ 3 0、より好ましくは炭素数 2 ～ 2 0、特に好ましくは炭素数 2 ～ 1 0 であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基 (好ましくは炭素数 2 ～ 3 0、より好ましくは炭素数 2 ～ 2 0、特に好ましくは炭素数 2 ～ 1 2 であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、アリアルオキシカルボニルアミノ基 (好ましくは炭素数 7 ～ 3 0、より好ましくは炭素数 7 ～ 2 0、特に好ましくは炭素数 7 ～ 1 2 であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、スルホニルアミノ基 (好ましくは炭素数 1 ～ 3 0、より好ましくは炭素数 1 ～ 2 0、特に好ましくは炭素数 1 ～ 1 2 であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。)、スルファモイル基 (好ましくは炭素数 0 ～ 3 0、より好ましくは炭素数 0 ～ 2 0、特に好ましくは炭素数 0 ～ 1 2 であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。)、カルバモイル基 (好ましくは炭素数 1 ～ 3 0、より好ましくは炭素数 1 ～ 2 0、特に好ましくは炭素数 1 ～ 1 2 であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、アルキルチオ基 (好ましくは炭素数 1 ～ 3 0、より好ましくは炭素数 1 ～ 2 0、特に好ましくは炭素数 1 ～ 1 2 であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリアルチオ基 (好ましくは炭素数 6 ～ 3 0、より好ましくは炭素数 6 ～ 2 0、特に好ましくは炭素数 6 ～ 1 2 であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。)、ヘテロアリアルチオ基 (好ま

しくは炭素数 1 ~ 3 0、より好ましくは炭素数 1 ~ 2 0、特に好ましくは炭素数 1 ~ 1 2 であり、例えばピリジルチオ、2-ベンズイミゾリルチオ、2-ベンズオキサゾリルチオ、2-ベンズチアゾリルチオなどが挙げられる。)、スルホニル基（好ましくは炭素数 1 ~ 3 0、より好ましくは炭素数 1 ~ 2 0、特に好ましくは炭素数 1 ~ 1 2 であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。）、スルフィニル基（好ましくは炭素数 1 ~ 3 0、より好ましくは炭素数 1 ~ 2 0、特に好ましくは炭素数 1 ~ 1 2 であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。）、ウレイド基（好ましくは炭素数 1 ~ 3 0、より好ましくは炭素数 1 ~ 2 0、特に好ましくは炭素数 1 ~ 1 2 であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。）、リン酸アミド基（好ましくは炭素数 1 ~ 3 0、より好ましくは炭素数 1 ~ 2 0、特に好ましくは炭素数 1 ~ 1 2 であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。）、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは炭素数 1 ~ 3 0、より好ましくは炭素数 1 ~ 1 2 であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリルなどが挙げられる。）、シリル基（好ましくは炭素数 3 ~ 4 0、より好ましくは炭素数 3 ~ 3 0、特に好ましくは炭素数 3 ~ 2 4 であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。）などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。また、 R^1 基どうし、 R^2 基どうし、もしくは、 R^1 基、 R^2 基が結合して縮環構造を形成しても良い。

【0 0 2 4】

R^1 、 R^2 はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、結合して縮環構造を形成する基が好ましく、アルキル基、結合して芳香族縮環構造を形成する基がより好ましい。 q^1 、 q^2 は 0、1、2 が好ましく、より好ましくは $q^1 + q^2 = 1$ or 2 である。

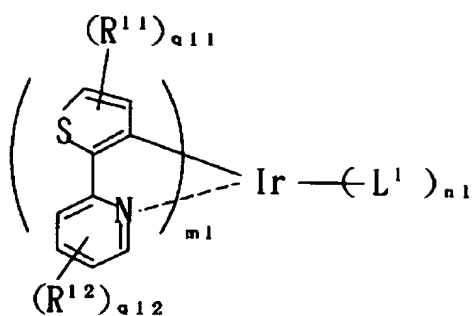
【 0 0 2 5 】

本発明の化合物のさらに好ましい形態は、一般式（４）で表される化合物、一般式（５）で表される化合物、一般式（６）で表される化合物である。一般式（４）で表される化合物、一般式（５）で表される化合物が特に好ましい。

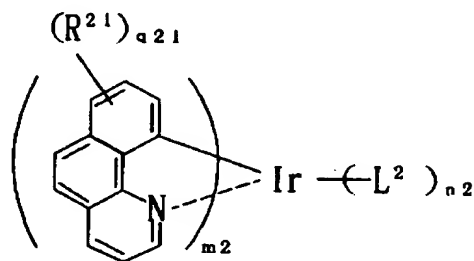
【 0 0 2 6 】

【化 8】

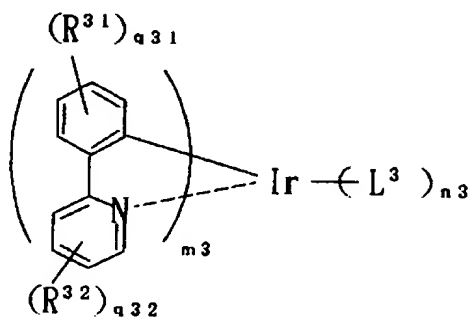
一般式（４）



一般式（５）



一般式（６）



【 0 0 2 7 】

一般式（４）について説明する。 R^{11} 、 R^{12} は置換基を表し、置換基としては前記 R^1 で説明した置換基が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

R^{11} 、 R^{12} はアルキル基、アリール基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

【 0 0 2 9 】

q^{11} は 0 ～ 2 の整数を表し、0、1 が好ましく、0 がより好ましい。、 q^{12} は

0～4の整数を表し、0、1が好ましく、0がより好ましい。 q^{11} 、 q^{12} が2以上の場合、複数個の R^{11} 、 R^{12} はそれぞれ同一または互いに異なっても良く、また、連結して縮環を形成しても良い。

【0030】

L^1 は配位子を表す。配位子としては前記オルトメタル化イリジウム錯体を形成するに必要な配位子、及び、その他の配位子で説明した配位子が挙げられる。 L^1 はオルトメタル化イリジウム錯体を形成するに必要な配位子、含窒素ヘテロ環配位子、ジケトン配位子、ハロゲン配位子が好ましく、より好ましくはオルトメタル化イリジウム錯体を形成するに必要な配位子、ビピリジル配位子である。

【0031】

n^1 は0～5を表し、0が好ましい。 m^1 は1、2、3を表し、好ましく3である。 n^1 、 m^1 の数の組み合わせは、一般式(4)で表される金属錯体が中性錯体となる数の組み合わせが好ましい。

【0032】

一般式(5)について説明する。 R^{21} 、 n^2 、 m^2 、 L^2 はそれぞれ前記 R^{11} 、 n^1 、 m^1 、 L^1 とそれぞれ同義である。 q^{21} は0～8を表し、0が好ましい。 q^{21} が2以上の場合は、複数個の R^{21} は同一または互いに異なっても良く、また、連結して縮環を形成しても良い。

【0033】

一般式(6)について説明する。 R^{31} 、 R^{32} 、 q^{31} 、 q^{32} 、 n^3 、 m^3 、 L^3 はそれぞれ前記 R^1 、 R^2 、 q^1 、 q^2 、 n^1 、 m^1 、 L^1 とそれぞれ同義である。

【0034】

本発明の化合物は一般式(1)等の繰り返し単位をひとつ有する、いわゆる低分子化合物であっても良く、また、一般式(1)等の繰り返し単位を複数個有するいわゆる、オリゴマー化合物、ポリマー化合物(重量平均分子量(ポリスチレン換算)は好ましくは1000～5000000、より好ましくは2000～10000000、さらに好ましくは3000～1000000である。)であっても良い。本発明の化合物は低分子化合物が好ましい。

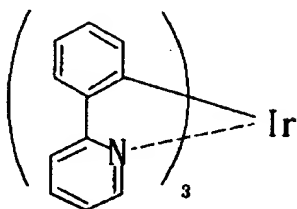
【0035】

次に本発明に用いる化合物例を示すが、本発明はこれに限定されない。

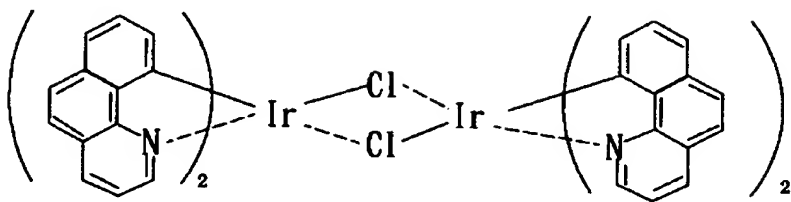
【 0 0 3 6 】

【化 9】

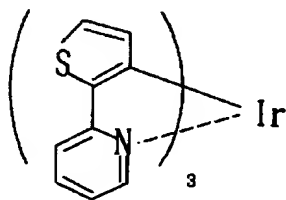
(1-1)



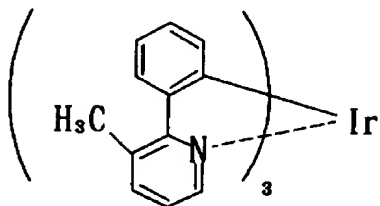
(1-2)



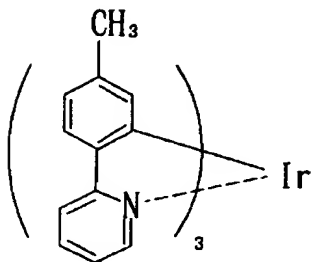
(1-3)



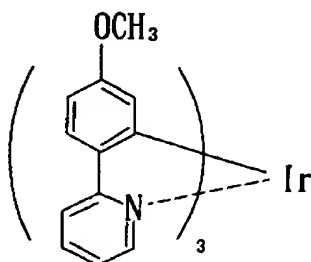
(1-4)



(1-5)



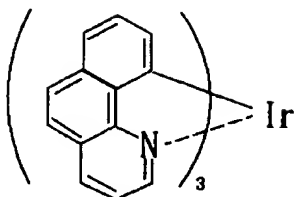
(1-6)



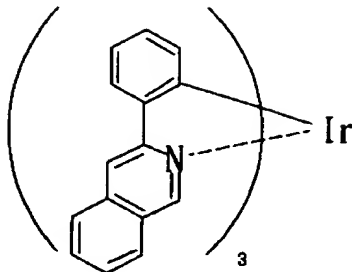
【 0 0 3 7 】

【化 1 0】

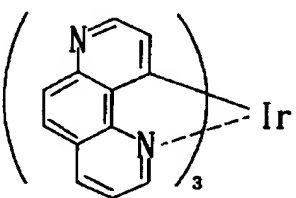
(1-7)



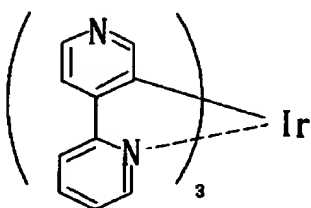
(1-8)



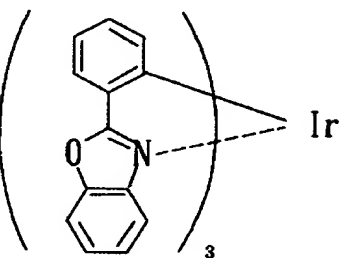
(1-9)



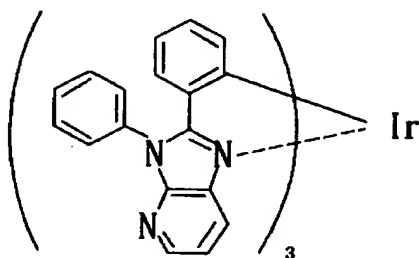
(1-10)



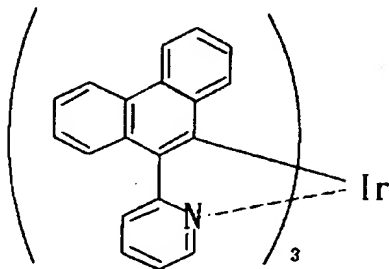
(1-11)



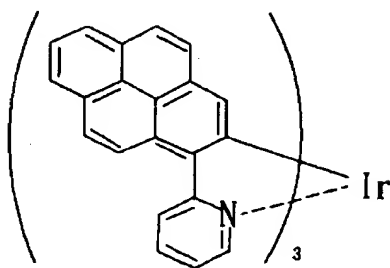
(1-12)



(1-13)



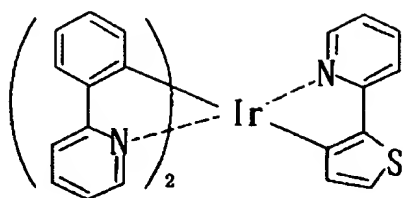
(1-14)



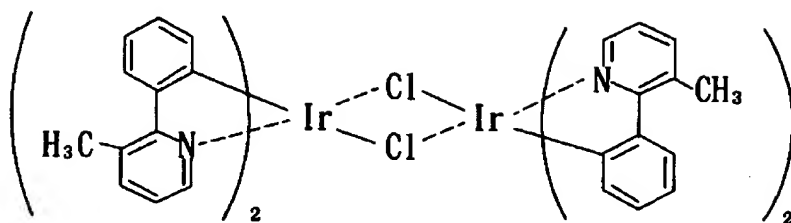
【0 0 3 8】

【化 1 1】

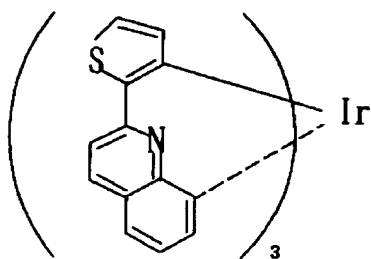
(1-15)



(1-16)

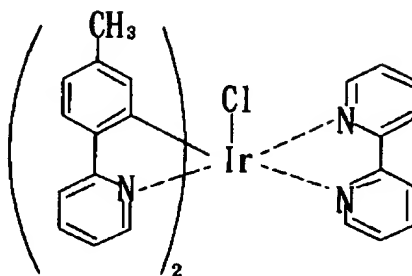


(1-17)



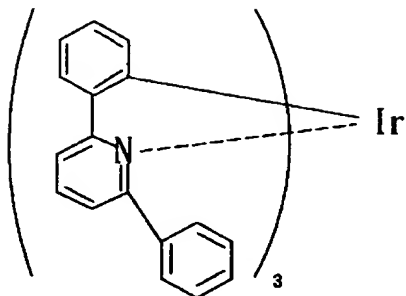
【0 0 3 9】

(1-18)

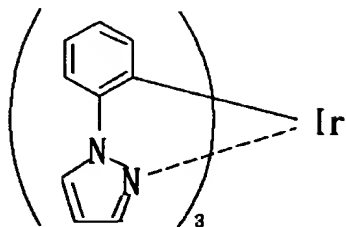


【化 1 2】

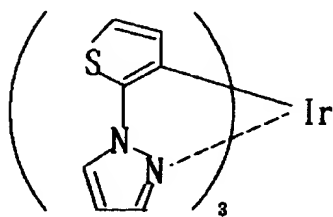
(1-19)



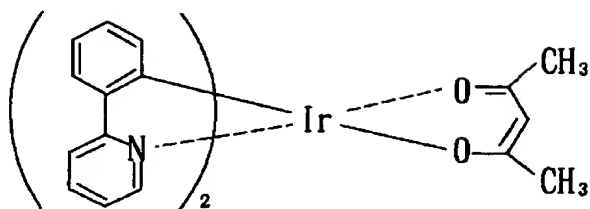
(1-20)



(1-21)



(1-22)



【0 0 4 0】

本発明の化合物は Inorg.Chem. 1991年、30号、1685頁.、同 1988年、27号、3464頁.、同 1994年、33号、545頁. Inorg.Chim.Acta 1991年、181号、245頁. J.Organomet.Chem. 1987年、335号、293頁. J.Am.Chem.Soc. 1985年、107号、1431頁. 等、種々の公知の手法で合成することができる。

【0 0 4 1】

次に、本発明の化合物を含有する発光素子に関して説明する。本発明の発光素子は、本発明の化合物を利用する素子であればシステム、駆動方法、利用形態な

ど特に問わないが、本発明の化合物からの発光を利用するもの、または本化合物を電荷輸送材料として利用する物が好ましい。代表的な発光素子として有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子を挙げることができる。

【0042】

本発明の化合物を含有する発光素子の有機層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法、インクジェット法、印刷法などの方法が用いられ、特性面、製造面で抵抗加熱蒸着、コーティング法が好ましく、また、蒸着時の熱分解回避の点から、コーティング法がより好ましい。

【0043】

本発明の発光素子は陽極、陰極の一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄膜を形成した素子であり、発光層のほか正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有してもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。各層の形成にはそれぞれ種々の材料を用いることができる。

【0044】

陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が4 eV以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（ITO）等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらとITOとの積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点からITOが好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50 nm～1 μmであり、更に好ましくは100 nm～500 nmである。

【0045】

陽極は通常、ソーダ石灰ガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板などの上に層形成したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダ石灰ガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施したものを使用することが好ましい。基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常 0.2 mm 以上、好ましくは 0.7 mm 以上のものを用いる。

陽極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、例えば ITO の場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルーゲル法など）、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で膜形成される。

陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めることも可能である。例えば ITO の場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。

【0046】

陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層などの負極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。陰極の材料としては金属、合金、金属ハロゲン化物、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物を用いることができ、具体例としてはアルカリ金属（例えば Li、Na、K 等）及びそのフッ化物、アルカリ土類金属（例えば Mg、Ca 等）及びそのフッ化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム-カリウム合金またはそれらの混合金属、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属、インジウム、イッテリビウム等の希土類金属等が挙げられ、好ましくは仕事関数が 4 eV 以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属等である。陰極は、上記化合物及び混合物の単層構造だけでなく、上記化合物及び混合物を含む積層構造を取ることもできる。陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常 10 nm ~ 5 μ m の範囲のものが好ましく、より好ましくは 50 nm ~ 1 μ m であり、更に好ましくは 100 nm ~

1 μ mである。

陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法などの方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金電極を形成することも可能であり、またあらかじめ調整した合金を蒸着させてもよい。

陽極及び陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、数百 Ω /□以下が好ましい。

【0047】

発光層の材料は、電界印加時に陽極または正孔注入層、正孔輸送層から正孔を注入することができると共に陰極または電子注入層、電子輸送層から電子を注入することができる機能や、注入された電荷を移動させる機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することができるものであれば何でもよい。例えばベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリディン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シラン誘導体、本発明の化合物等が挙げられる。発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm \sim 5 μ mの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm \sim 1 μ mであり、更に好ましくは10 nm \sim 500 nmである。

発光層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、インクジェット法、LB法、印刷法などの方法が用いられ、好ましくは抵抗加熱蒸着、コーティング法である。

【0048】

正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラソロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリジン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ（N-ビニルカルバゾール）誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、有機シラン誘導体、本発明の化合物等が挙げられる。正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm～1 μmであり、更に好ましくは10 nm～500 nmである。正孔注入層、正孔輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

正孔注入層、正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、前記正孔注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、インクジェット法、印刷法が用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

【0049】

電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれか有しているもので

あればよい。その具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、有機シラン誘導体等が挙げられる。電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm～1 μmであり、更に好ましくは10 nm～500 nmである。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

電子注入層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、前記電子注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、インクジェット法、印刷法などが用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、正孔注入輸送層の場合に例示したものが適用できる。

【0050】

保護層の材料としては水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであればよい。その具体例としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等の金属酸化物、MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のコモノ

マーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率 1 % 以上の吸水性物質、吸水率 0. 1 % 以下の防湿性物質等が挙げられる。

保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エピタキシ）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法、印刷法を適用できる。

【0051】

【実施例】

以下に本発明の具体的実施例を述べるが、本発明の実施の態様はこれらに限定されない。

【0052】

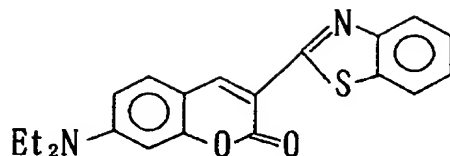
比較例 1

ポリ（N-ビニルカルバゾール）40mg、PBD（2-（4-ビフェニル）-5-（4-t-ブチルフェニル）-1, 3, 4-オキサジアゾール）12mg、化合物A1mgをジクロロエタン2.5mlに溶解し、洗浄した基板上にスピコートした（1500rpm、20sec）。有機層の膜厚は98nmであった。有機薄膜上にパターニングしたマスク（発光面積が4mm×5mmとなるマスク）を設置し、蒸着装置内でマグネシウム：銀＝10：1を50nm共蒸着した後、銀50nmを蒸着した。東陽テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流定電圧をEL素子に印加し発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計BM-8、発光波長を浜松フォトニクス社製スペクトルアナライザーPMA-11を用いて測定した。その結果、ELmax＝500nmの緑色発光が得られた。100cd/m²付近での外部量子収率を算出したところ0.1%であった。窒素下1時間放置したところ、発光面に多数のダークスポットが目視された。

【0053】

【化 13】

化合物A



【0054】

実施例 1

比較例 1 の化合物 A の替わりに (1-1) を用い、比較例 1 と同様に素子作製した。E L m a x = 510 n m の緑色の発光が得られ、100 c d / m² 付近での外部量子収率は 2.9 % であった。窒素下 1 時間放置したところ、発光面に少量のダークスポットが目視された。

実施例 2

比較例 1 の化合物 A の替わりに (1-2) を用い、比較例 1 と同様に素子作製した。E L m a x = 510 n m の緑色の発光が得られた。窒素下 1 時間放置したがダークスポットは目視できなかった。

実施例 3

比較例 1 の化合物 A の替わりに (1-3) を用い、比較例 1 と同様に素子作製した。E L m a x = 590 n m の橙色の発光が得られた。窒素下 1 時間放置したがダークスポットは目視できなかった。

実施例 4


比較例 1 の化合物 A の替わりに (1-4) を用い、比較例 1 と同様に素子作製した。E L m a x = 510 n m の緑色の発光が得られた。窒素下 1 時間放置したがダークスポットは目視できなかった。

同様に、本発明の化合物含有 E L 素子を作製・評価したところ、種々の発光色を有する高効率 E L 素子を作製でき、耐久性に優れることが確認できた。

【0055】

【発明の効果】

本発明の化合物は有機 E L 用材料として使用可能であり、また、種々の発光色



特平 1 1 - 3 7 0 3 4 9

を有する高効率、高耐久 E L 素子を作製できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発光特性の優れた発光素子およびそのための材料を提供する。

【解決手段】 オルトメタル化イリジウム錯体を用いる。

【選択図】 選択図なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社